(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-7974 (P2000-7974A)

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FΙ	テーマコード(参考)	
C 0 9 D	11/10		C 0 9 D 11/10	2 H O 2 5	
G 0 3 F	7/004	505	G03F 7/004	505 4J039	
	7/038		7/038	5 E 3 1 4	
H 0 5 K	3/28		H 0 5 K 3/28	3/28 C	
			審查請求 未請	求 請求項の数2 FD (全 12 頁)	
(21)出願番号		特願平10-189620	(71)出願人 59102	21305	
(22)出顧日 平成10年6月22日(平成10年6月22日(1998.6.22)	東京 (71)出願人 00000 ソニ・	インキ製造株式会社 都練馬区羽沢二丁目 7 番 1 号)2185 - 株式会社 都品川区北品川 6 丁目 7 番35号	

(71)出願人 000002886

(74)代理人 100097135

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲンフリーの着色顔料を用いたプリント配線板用緑色インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 耐薬品性、無電解金めっき耐性、電気絶縁性、密着性、硬度等の皮膜特性に優れたレジスト皮膜を形成できる、ハロゲンフリーの着色顔料を用いた光硬化性及び/又は熱硬化性の緑色レジストインキ組成物を提供し、プリント配線板の廃棄に伴う問題を低減する。

【解決手段】 (A)ハロゲン原子を含まない青色顔料、(B)ハロゲン原子を含まない黄色顔料、(C)硬化性樹脂、(D)硬化触媒、及び(E)希釈剤を含有し、上記青色顔料(A)と黄色顔料(B)の配合比率は緑色に着色させるに充分なものであることを特徴とするプリント配線板用緑色インキ組成物が提供される。上記硬化性樹脂(C)としては紫外線硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれか一方を用いれば紫外線硬化性組成物又は熱硬化性組成物となり、両方を用いれば紫外線硬化性・熱硬化性組成物になる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ハロゲン原子を含まない青色顔料、(B)ハロゲン原子を含まない黄色顔料、(C)硬化性樹脂、(D)硬化触媒、及び(E)希釈剤を含有し、上記青色顔料(A)と黄色顔料(B)の配合比率は緑色に着色させるに充分なものであることを特徴とするプリント配線板用緑色インキ組成物。

【請求項2】 前記硬化性樹脂(C)が、紫外線硬化性 樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれか一方又は両方からなる 請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲンフリーの 着色顔料を用いたプリント配線板用緑色インキ組成物に 関し、さらに詳しくは、民生用乃至は産業用プリント配 線板のソルダーレジスト、エッチングレジストなどの形 成に適し、ハロゲン含有量を低減した緑色インキ組成物 に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、廃棄物の焼却により発生するダイオキシンの人体や自然環境に対する影響の問題に対して世界的に関心が高まり、その発生要因となるハロゲン化合物の低減が要望されつつある。ところで、プリント配線基板のソルダーレジストにおいては、その色調は一般的に作業者の視覚に刺激を与えないように緑色とされており、その着色顔料としては塩素化フタロシアニングリーンが用いられており、その分子量の約50%がハロゲン分である。従って、プリント配線板に用いられているソルダーレジストについても、上記のような問題に対する配慮が必要となる。

【0003】緑色の着色顔料で塗料等に使用されている ものとしては、塩素化フタロシアニングリーンの他に、 クロムグリーン、コバルトグリーン、酸化クロムグリー ン、臭素化フタロシアニングリーン、コバルト・クロム グリーン、チタン・ニッケル・コバルト亜鉛系グリーン 等がある。しかしながら、クロムグリーン及びコバルト グリーンは耐薬品性に劣り、チタン・ニッケル・コバル ト亜鉛系グリーンは、着色力が小さい。また、酸化クロ ムグリーン及びコバルト・クロムグリーンは、クロム含 有のため廃棄上問題がある。一方、臭素化フタロシアニ ングリーンは、フタロシアニングリーンの一部の塩素を 臭素に置換したものであり、ハロゲンを含有している。 そのため、プリント配線基板のソルダーレジスト用の着 色顔料として、従来使用されているフタロシアニングリ ーンを他の緑色顔料に変更することは困難な状況であ る。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような事情に鑑みなされたものであり、その基本的な目的は、ハロゲンフリーの着色顔料を用いたプリント配線板

用緑色インキ組成物を提供し、もってプリント配線板の 廃棄に伴う問題を可及的に低減することにある。さらに 本発明のより特定的な目的は、耐薬品性、無電解金めっ き耐性、電気絶縁性、密着性、硬度等の皮膜特性に優れ たレジスト皮膜を形成できる、ハロゲンフリーの着色顔 料を用いた光硬化性及び/又は熱硬化性の緑色レジスト インキ組成物を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、前記目的を達成するために、(A)ハロゲン原子を含まない青色顔料、(B)ハロゲン原子を含まない黄色顔料、

(C)硬化性樹脂、(D)硬化触媒、及び(E)希釈剤を含有し、上記青色顔料(A)と黄色顔料(B)の配合比率は緑色に着色させるに充分なものであることを特徴とするプリント配線板用緑色インキ組成物が提供される。上記硬化性樹脂(C)としては、紫外線硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれか一方又は両方が用いられる。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ハロゲン原子を含まない青色顔料をベースとし、これにハロゲン原子を含むフタロシーでは、ハロゲン原子を含むフタロシーでは、カインキを提供でき、これを用いることで着色顔料に含まれていたハロゲンをゼロにできることを見い出し、本発明を完成するに至ったものである。以下、本発明のハロゲンフリーの着色顔料を用いたプリント配線板用緑色レジストインキ組成物の各成分について詳細に説明する。

【0007】まず、前記(A)成分の青色顔料として は、その構造中にハロゲン原子を含まない銅フタロシア ニンブルー(C.I.Pigment Blue 15) 、無金属フタロシア ニンブルー、(C.I.Pigment Blue 16) 、チタニルフタロ シアニンブルー、鉄フタロシアニンブルー、ニッケルフ タロシアニンブルー、アルミフタロシアニンブルー、錫 フタロシアニンブルー、アルカリブルー(C.I.Pigment B lue 1,2,3,10,14,18,19,24,56,57,61)、スルホン化C u Pc(C.I.Pigment Blue 17) 、組青(C.I.PigmentBlue 2 7) 、群青(C.I.Pigment Blue 29) 、コバルトブルー(C. I.Pigment Blue28) 、スカイブルー(C.I.Pigment Blue 35) $\langle Co(A1, Cr)_2 O_4 (C.I.Pigment Blue 3)$ 6) 、ジスアゾ(C.I.Pigment Blue 25,26)、インダント ロン(C.I.Pigment Blue 60) 、インジゴ(C.I.Pigment B lue 63,66)、コバルトフタロシアニン(C.I.Pigment Blu e 75) などが挙げられるが特に限定されるものではな い。これらの中でも、コスト的な面からは銅フタロシア ニンブルーが好ましい。

【0008】前記(B)成分である黄色顔料としては、 その構造中にハロゲン原子を含まないモノアゾイエロー (C.I.Pigment Yellow 1,4,5,9,65,74)、ベンツイミダゾロンイエロー(C.I.Pigment Yellow 120,151,175,180,181,194)、フラバントロンイエロー(C.I.Pigment Yellow 117,129)、アントラキノンイエロー(C.I.Pigment Yellow 123,147)、イソインドリンイエロー(C.I.Pigment Yellow 139,185)、ジスアゾイエロー(C.I.Pigment Yellow 155)、縮合多環系(C.I.Pigment Yellow 148,182,192)、酸化鉄(C.I.Pigment Yellow 42)、ジスアゾメチン(C.I.Pigment Yellow 161,62,100,104,133,168,169)、金属錯体(C.I.Pigment Yellow 150,153,177,179)などが挙げられ、特に限定されるものではないが、コストの面及び安全性・無害性の面から「有害性が指摘されているアゾ系顔料」を除くことが望ましい。

【0009】前記青色顔料(A)と黄色顔料(B)の配合比率は、所望の緑色に着色させるに充分な割合とする必要がある。この配合比率は、用いる青色顔料(A)と黄色顔料(B)の種類や、他の添加剤等の種類にも左右されるので一概に言えないが、一般的に言えば青色顔料(A):黄色顔料(B)=1:0.1~5程度が適当である。どの程度の配合比率が最適かは、使用する組成物の各成分を適宜配合することにより予め求めておくことができる。また、充分な着色を行うためには、前記青色顔料(A)と黄色顔料(B)を合計量として組成物全体量の0.1~5重量%の割合で配合することが好ましい。

【0010】前記硬化性樹脂(C)としては、(C-1)紫外線硬化性樹脂及び(C-2)熱硬化性樹脂の一方又は両方を用いることができる。用いる硬化性樹脂の種類により、得られる組成物は紫外線硬化性組成物、熱硬化性組成物、又は紫外線硬化性・熱硬化性組成物となる。紫外線硬化性樹脂(C-1)としては、従来知られている各種紫外線硬化性樹脂を用いることができ、特定のものに限定されないが、アルカリ水溶液による現像が可能であり、しかも耐薬品性、基板に対する密着性、電気絶縁性、硬度等の皮膜特性に優れたレジスト皮膜が得られる点から、1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を併せ持つ感光性プレポリマー(オリゴマー又はポリマー)が好ましい。

【0011】上記感光性プレボリマーとしては、(1) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能のエポキシ化合物(a)のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸(b)のカルボキシル基をエステル化反応(全エステル化又は部分エステル化、好ましくは全エステル化)させ、生成した水酸基にさらに飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(c)を反応させたもの、(2)アルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートからなる共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた後、さらに飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(c)を反

応させたもの、(3) ヒドロキシアルキル(メタ) アク リレートとアルキル(メタ)アクリレートとグリシジル (メタ) アクリレートとの共重合体に(メタ) アクリル 酸を反応させた後、さらに飽和又は不飽和の多塩基酸無 水物(c)を反応させたもの、(4)アルキル(メタ) アクリレートと (メタ) アクリル酸との共重合体にグリ シジル(メタ)アクリレートを部分的に反応させたも の、(5)1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有 する多官能エポキシ化合物(a)と、不飽和モノカルボ ン酸(b)と、1分子中に少なくとも2個の水酸基と、 エポキシ基と反応する水酸基以外の1個の他の反応性基 を有する化合物(d)との反応物(I)に、飽和又は不 飽和の多塩基酸無水物(c)を反応させたもの、(6) 無水マレイン酸等の不飽和多塩基酸無水物とスチレン等 のビニル基を有する芳香族炭化水素との共重合体に、ヒ ドロキシアルキル(メタ)アクリレートを反応させたも の等の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂や、(7)上記 反応物(I)と飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(c) と不飽和基含有モノイソシアネート(e) との反応物等 の不飽和基含有ポリカルボン酸ウレタン樹脂などを挙げ ることができる。

【0012】上記のような感光性プレポリマー(A) は、バックボーン・ポリマーの側鎖に多数の遊離のカル ボキシル基を付与したものであるため、この感光性プレ ポリマーを含有する組成物は、希アルカリ水溶液による 現像が可能となると同時に、露光、現像によって所定の パターンの光硬化皮膜が得られる。また、熱硬化性樹脂 (C−2)、例えばエポキシ化合物が共に配合されてい る場合、塗膜を後加熱することにより、熱硬化性成分の エポキシ化合物のエポキシ基と上記側鎖の遊離のカルボ キシル基との間で付加反応が起こり、塗膜の耐熱性、耐 溶剤性、耐酸性、密着性、無電解金めっき耐性、電気特 性、硬度などの諸特性に優れたソルダーレジスト膜が得 られる。また、上記感光性プレポリマー(A)の酸価 は、その種類によって好適な範囲は異なるが、30~1 60mgKOH/gの範囲にあることが必要であり、好 ましい範囲は40~120mgKOH/gである。酸価 が30mgKOH/gより小さい場合にはアルカリ水溶 液への溶解性が悪くなり、逆に160mgKOH/gよ り大きすぎると、硬化膜の耐アルカリ性、電気特性等の レジストとしての特性を下げる要因となるので、いずれ も好ましくない。

【0013】前記(1)の樹脂は、後述する如き多官能工ポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、無水フタル酸などの二塩基性酸無水物あるいは無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸無水物類とを反応せしめることによって得られる。この場合、多官能エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物の有する水酸基1個当り0.15モル以上の多塩基酸無水物を反応せしめた樹脂が適してい

る。なお、樹脂 1 分子中のエチレン性不飽和結合の存在 数が少ない場合には、光硬化性が遅くなるため、ノボラ ック型エポキシ化合物を原料とすることが望ましいが、 インキの粘度を下げる目的でビスフェノールA型エポキ シ化合物などを組み合わせて用いることもできる。

【0014】一方、前記(2)及び(3)の樹脂のベースポリマーである共重合体は、モノマーとして前記したようにアルキル(メタ)アクリレート及びグリシジル(メタ)アクリレート、あるいはさらにヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを用い、これらを公知の方法、例えば溶液重合法等により共重合することにより得られる。前記アルキル(メタ)アクリレートは、アクリル酸もしくはメタクリル酸のアルキルエステルであり、ここでアルキル基は炭素数1~6の脂肪疾炭化水素基である。該アルキル(メタ)アクリレートとしては、アクリル酸またはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル等のエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】前記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、アクリル酸もしくはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルであり、ここでヒドロキシアルキル基は一級水酸基を有する炭素数1~6の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。これは、前記共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた後、さらに多塩基酸無水物を反応させる際の反応のし易さの点で、一級の水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを前記共重合体のモノマーの1つとして選定使用することが望ましいからである。このような一級水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの代表例としては、2ーヒドロキシエチルアクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0016】前記(2)の樹脂のベースとなる共重合体において、アルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートの割合は、モル比で40:60~80:20が好ましい。一方、前記(3)の樹脂のベースとなる共重合体においては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートの割合は、モル比で10~50:10~70:20~60、好ましくは15~30:30~50:30~50である。共重合体に占めるグリシジル(メタ)アクリレートの割合が上記範囲より低すぎると、光硬化性が低下するので好ましくなく、一方、上記範囲を越えた場合には、感光性樹脂の合成反応がスムーズにいかないので好ましくない。

【 0017】前記(2)~(4)の樹脂において、各モノマーを共重合することによって得られる共重合体の重合度は、重量平均分子量として、10, 000~70, 000、好ましくは20, 000~60, 000の範囲が望ましい。重量平均分子量が10, 000未満では塗

膜の指触乾燥性が低下し、一方、70,000を超えた場合には現像性が低下し易いので好ましくない。なお、前記各モノマー以外にも、さらにスチレン、メチルスチレン等のビニル化合物も特性に影響のない範囲で使用することができる。

【0018】前記(5)の樹脂の合成反応は、多官能工 ポキシ化合物(a)に不飽和モノカルボン酸(b)(又 は化合物(d))を反応させ、次いで化合物(d)(又 は不飽和モノカルボン酸(b))を反応させる第一の方 法と、多官能エポキシ化合物(a)と不飽和モノカルボ ン酸(b)と化合物(d)を同時に反応させる第二の方 法とがある。どちらの方法でもよいが、第二の方法が好 ましい。上記反応は、多官能エポキシ化合物 (a)のエ ポキシ基1当量に対して、不飽和モノカルボン酸(b) と化合物(d)の総量として約0.8~1.3モルとな る比率で反応させるのが好ましく、特に好ましくは約 0.9~1.1モルとなる比率で反応させる。不飽和モ ノカルボン酸(b)と化合物(d)との使用割合は不飽 和モノカルボン酸(b)と化合物(d)の総量、1モル に対して、化合物(d)の使用量は0.05~0.5モ ルが好ましく、特に好ましくは $0.1 \sim 0.3$ モルであ る。

【0019】上記(5)の樹脂の合成反応において、反 応時に希釈剤として後述するような有機溶剤やカルビト ール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ)ア クリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アク リレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレー トトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトール ヘキサ (メタ) アクリレート等の反応性単量体類を使用 するのが好ましい。さらに、反応を促進させるために触 媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミ ン、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、ト リフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、オク タン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等)を使用する ことが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に 対して好ましくは0.1~10重量%である。反応中の 重合を防止するために、重合禁止剤 (例えば、ハイドロ キノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメ チルエーテル、カテコール、ピロガロール等)を使用す るのが好ましく、その使用量は反応原料混合物に対して 好ましくは $0.01\sim1$ 重量%である。反応温度は好ま しくは60~150℃であり、また反応時間は好ましく は5~60時間である。このようにして反応物(I)を 得ることができる。

【0020】次に、上記反応物(I)と多塩基酸無水物(c)との反応は、前記反応物(I)中の水酸基に対して、水酸基1当量当り多塩基酸無水物(c)を0.1~0.9当量反応させるのが好ましい。反応温度は60~150℃が好ましく、また反応時間は1~10時間が好

ましい。

【0021】一方、前記(7)の不飽和基含有ポリカルボン酸ウレタン樹脂の合成反応は、前記反応物(I)と多塩基酸無水物(c)を反応させ、次いで不飽和基含有モノイソシアネート(e)を反応させるのが好ましい。反応物(I)と多塩基酸無水物(c)の反応は前記したように行うことにより反応させることができる。次いで、反応物(I)と多塩基酸無水物(c)の反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂中の水酸基に対して、水酸基1当量当り不飽和基含有モノイソシアネート(e)を0.05~0.5当量反応させるのが好ましい。反応温度は、60~100℃が好ましい。反応時に触媒(例えば、ジブチルスズラウレート等)を少量添加することが好ましく、反応時間は5~15時間が好ましい。

【0022】前記(1)、(5)及び(7)の樹脂の合 成に用いられる1分子中に少なくとも2個のエポキシ基 を有するエポキシ化合物 (a) の具体例としては、例え ば、ノボラック型エポキシ樹脂(例えば、フェノール、 クレゾール、アルキルフェノールなどのフェノール類と ホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応させて得られる ノボラック類に、エピクロルヒドリン及び/又はメチル エピクロルヒドリンを反応させて得られるものであり、 市販品としては、日本化薬(株)製のEOCN-10 3, EOCN-104S, EOCN-1020, EOC N-1027、EPPN-201、BREN-S; ダウ ・ケミカル社製のDEN-431、DEN-439;大 日本インキ化学工業(株)製のN-730、N-77 0, N-865, N-665, N-673, N-695、VH-4150等がある。)、ビスフェノール型エ ポキシ樹脂 (例えば、ビスフェノールA、ビスフェノー ルF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類にエピ クロルヒドリン及び/又はメチルエピクロルヒドリンを 反応させて得られるものや、ビスフェノールAのジグリ シジルエーテルと前記ビスフェノール類の縮合物にエピ クロルヒドリン及び/又はメチルエピクロルヒドリンを 反応させて得られるもの等であり、市販品としては、油 化シェルエポキシ(株)製のエピコート1004、エピ コート1002; ダウ・ケミカル社製のDER-33 O、DER-337等がある。)、トリスフェノールメ タン型エポキシ樹脂(例えば、トリスフェノールメタ ン、トリスクレゾールメタン等とエピクロルヒドリン及 び/又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得ら れるもの等であり、市販品としては、日本化薬(株)製 のEPPN-501、EPPN-502等がある。)、 トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレー ト、ビフェニルジグリシジルエーテル、その他、脂環 式、アミノ基含有エポキシ樹脂 (例えば、ダイセル化学 工業(株)製のセロキサイド2021;三井石油化学工 業(株)製のエポミックVG-3101;油化シェルエポキシ(株)製のE-1031S;三菱ガス化学(株)製のTETRAD-X、TETRAD-C;日本曹達(株)製のEPB-13、EPB-27等)、共重合型エポキシ樹脂(例えば、グリシジルメタクリレートとスチレンの共重合体、グリシジルメタクリレートとスチレンとメチルメタクリレートの共重合体である日本油脂(株)製のCP-50M、CP-50S、あるいは、グリシジルメタクリレートとシクロヘキシルマレイミドなどとの共重合体等)あるいはその他の特殊な構造を有するエポキシ樹脂等を挙げることができる。特に好ましいものとしては、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0023】次に、前記(1)、(5)及び(7)の樹 脂の合成に用いられる不飽和モノカルボン酸(b)の具 体例としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の2量 体、メタクリル酸、β-スチリルアクリル酸、β-フル フリルアクリル酸、クロトン酸、αーシアノ桂皮酸、桂 皮酸など;及び飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子 中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート類との 反応物あるいは飽和又は不飽和二塩基酸と不飽和モノグ リシジル化合物との反応物である半エステル類、例えば 無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラ ヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチ ルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水 フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテト ラヒドロ無水フタル酸等の飽和又は不飽和二塩基酸無水 物と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロ キシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレ ート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレー ト、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、 ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、 フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等 の1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレー ト類を等モル比で反応させて得られた半エステル、ある いは、飽和又は不飽和二塩基酸(例えば、コハク酸、マ レイン酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル 酸、イタコン酸、フマル酸等)と不飽和モノグリシジル 化合物 (例えば、グリシジル (メタ) アクリレートや下 記式(1)~(4)で示される化合物等)を等モル比で 反応させて得られる半エステル等などが挙げられ、これ らを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることがで きる。特に好ましいものは、光硬化性の観点からアクリ ル酸やメタクリル酸、特にアクリル酸である。

【化1】

特 性	実 施 例			比 較 例		
特 性 	1	2	3	1	2	3
はんだ耐熱性	0	0	0	0	0	0
密着性	0	0	0	0	0	0
鉛筆硬度	0	0	0	0	0	0
ハロゲン含有量(ppm)	0	0	0	1,339	2,980	8,767

【0024】前記(1)~(3)及び(5)~(7)の 樹脂の合成に用いられる飽和又は不飽和の多塩基酸無水 物(c)としては、代表的なものとして無水マレイン 酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テ トラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、 メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテト ラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒ ドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒ ドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物;無水トリメ リット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラ カルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水 物;その他これに付随する例えば5-(2,5-ジオキ ソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキ センー1,2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボ ン酸無水物誘導体などが使用できるが、特にテトラヒド 口無水フタル酸又はヘキサヒドロフタル酸が好ましい。 【0025】次に、前記(5)及び(7)の樹脂の合成 に用いられる 1 分子中に少なくとも 2 個以上の水酸基 と、エポキシ基と反応する水酸基以外の1個の他の反応 性基(例えば、カルボキシル基、2級アミノ基等)を有 する化合物(d)の具体例としては、例えば、ジメチロ ールプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロール酪 酸、ジメチロール吉草酸、ジメチロールカプロン酸等の ポリヒドロキシ含有モノカルボン酸; ジエタノールアミ ン、ジイソプロパノールアミン等のジアルカノールアミ ン類等を挙げることができる。特に好ましいものとして は、例えばジメチロールプロピオン酸等を挙げることが できる。

【0026】また、前記不飽和モノイソシアネート (e)の具体例としては、例えばメタクリロイルイソシ アネート、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート や、有機ジイソシアネート(例えば、トリレンジイソシ アネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジ イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等) と前記の1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アク リレート類を約等モル比で反応させることにより得られ る反応物等を挙げることができる。

【0027】その他の紫外線硬化性樹脂(C-1)としては、特開昭51-131706号、特公昭63-46791号、特公平1-32868号等に記載の1分子中

に少なくとも2個のアクリロイル基又はメタクリロイル 基を有する感光性プレポリマーなど、従来公知の各種感 光性プレポリマーを用いることができる。

【0028】一方、熱硬化性樹脂(C-2)としては、従来公知の各種熱硬化性樹脂を用いることができ、特定のものに限定されないが、熱硬化特性や硬化皮膜の特性等の点から、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物が好ましい。このような熱硬化性樹脂を含有する組成物は、各種樹脂絶縁層の形成、エッチングレジストやマーキングインキなどとしての用途の他、プリント配線板のソルダーレジスト形成に好適に用いることができる。

【0029】このようなエボキシ化合物の具体例としては、例えば日本化薬(株)製EBPS-200、旭電化工業(株)製EPX-30、大日本インキ化学工業(株)製エピクロンEXA-1514等のビスフェノー

ルS型エポキシ樹脂;日本油脂(株)製ブレンマーDG T等のジグリシジルフタレート樹脂;日産化学(株)製 TEPIC、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製 アラルダイトPT810等の複素環式エポキシ樹脂;油 化シェルエポキシ(株)製YX-4000等のビキシレ ノール型エポキシ樹脂;油化シェルエポキシ(株)製Y L-6056等のビフェノール型エポキシ樹脂; 東都化 成(株)製ZX-1063等のテトラグリシジルキシレ ノイルエタン樹脂などの希釈剤に難溶性のエポキシ樹脂 や、油化シェルエポキシ(株)製エピコート1009、 1031、大日本インキ化学工業(株)製エピクロンN -3050、N-7050、N-9050、旭化成工業 (株)製AER-664、AER-667、AER-6 69、東都化成(株)製YD-012、YD-014、 YD-017、YD-020、YD-002、チバ・ス ペシャリティー・ケミカルズ社製XAC-5005、G T-7004、6484T、6099、ダウ・ケミカル 社製DER-642U、DER-673MF、旭電化工 業(株)製EP-5400、EP-5900等のビスフ ェノールA型エポキシ樹脂; 東都化成 (株) 製ST-2 004、ST-2007等の水添ビスフェノールA型エ ポキシ樹脂; 東都化成(株)製、YDF-2004、Y DF-2007等のビスフェノールF型エポキシ樹脂; 日本化薬(株)製EPPN-201、EOCN-10

3, EOCN-1020, EOCN-1025, BRE N、旭化成工業(株)製ECN-278、ECN-29 2、ECN-299、チバ・スペシャリティー・ケミカ ルズ社製ECN-1273、ECN-1299、東都化 成(株)製YDCN-220L、YDCN-220H H, YDCN-702, YDCN-704, YDPN-601、YDPN-602、大日本インキ化学工業 (株) 製エピクロン-673、N-680、N-69 5、N-770、N-775等のノボラック型エポキシ 樹脂; 旭電化工業(株) 製EPX-8001、EPX-8002, EPPX-8060, EPPX-8061, 大日本インキ化学工業(株)製エピクロンN-880等 のビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂; 旭電 化工業(株)製EPX-49-60、EPX-49-3 ○等のキレート型エポキシ樹脂;東都化成(株)製YD G-414等のグリオキザール型エポキシ樹脂; 東都化 成(株)製YH-1402、ST-110、油化シェル エポキシ(株)製YL-931、YL-933等のアミ ノ基含有エポキシ樹脂;大日本インキ化学工業(株)製 エピクロンTSR-601、旭電化工業(株)製EPX -84-2、EPX-4061等のゴム変性エポキシ樹 脂:山陽国策パルプ(株)製DCE-400等のジシク ロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂; 旭電化工 業(株)製X-1359等のシリコーン変性エポキシ樹 脂:ダイセル化学工業(株)製プラクセルG-402、 G-710等の $\varepsilon-$ カプロラクトン変性エポキシ樹脂な どの希釈剤に可溶性のエポキシ樹脂などが挙げられる。 これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種以上を組み合 わせて用いることができるが、特に希釈剤に難溶性の微 粒状のエポキシ樹脂、あるいは難溶性のエポキシ樹脂と 可溶性のエポキシ樹脂を組み合わせて用いることが好ま しい。

【 0030 】上記熱硬化性成分としてのエポキシ化合物 (C-2) を紫外線硬化性樹脂 (C-1) と共に配合する場合、その配合量は、前記感光性プレポリマー100 重量部当り5~100 重量部が適当であり、好ましくは15~60 重量部である。

【0031】前記硬化触媒(D)としては、組成物中の樹脂の種類(紫外線硬化性及び/又は熱硬化性)に応じて、(D-1)光重合開始剤及び/又は(D-2)熱重合触媒(例えばエボキシ樹脂用硬化剤)が用いられる。光重合開始剤(D-1)としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジメトキシー2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジメトキシー2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチルー1ー [4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノー1、N、Nージメチルアミノアセトフェノン等のアセト

フェノン類:ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、 4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズ ケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサル ファイド等のベンゾフェノン類;ベンジル、ベンゾイ ン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエー テル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイ ソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類;アセトフ ェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等 のケタール類;チオキサントン、2,4-ジメチルチオ キサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン 類;2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキ ノン、2-tertーブチルアントラキノン、2-アミ **ノアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン** 等のアントラキノン類;ベンゾイルパーオキシド、クメ ンパーオキシド等の有機過酸化物;2,4,5ートリア リールイミダゾール二量体、リボフラビンテトラブチレ ート、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカ プトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾ ール等のチオール化合物;2,4,6-トリメチルベン ゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられ る。これらの化合物は、単独で用いることもでき、また 2種以上を組み合わせて使用することもできる。さら に、係る光重合開始剤(D-1)は、N、N-ジメチル アミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミ ノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチルー4-ジメチ ルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノ ールアミン等の三級アミン類のような光増感剤の1種あ るいは2種以上と組み合わせて用いることができる。

【0032】上記のような光重合開始剤(D-1)の使用量の好適な範囲は、前記感光性プレボリマー(C-1)100重量部当り0.2~30重量部、好ましくは2~10重量部となる割合である。光重合開始剤の配合割合が0.2重量部未満の場合には光硬化性が悪くなり、一方、30重量部より多い場合には硬化塗膜の特性が悪くなり、また、保存安定性が悪くなるので好ましくない。

【0033】一方、エポキシ樹脂用硬化剤もしくは硬化触媒(D-2)としては、例えば、イミダゾール、2ーメチルイミダゾール、2ーエチルイミダゾール、2ーエチルー4ーメチルイミダゾール、1ーシアノエチルー2ーフェニルイミダゾール、1ーシアノエチルー2ーフェニルイミダゾール、1ー(2ーシアノエチル)-2ーエチルー4ーメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体;グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類;ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4ー(ジメチルアミノ)-N, N-ジメチルベンジルアミン、4ーメチルーN, N-ジメチルベン

ジルアミン、メラミン等のアミン化合物などが挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。市販されているものとしては、例えば四国化成(株)製の2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(いずれもイミダゾール系化合物の商品名)、サンアプロ社製のU-CAT3503X、U-CAT3502X(いずれもジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物の商品名)などがある。上記のようなエボキシ樹脂用硬化剤を配合して硬化反応の反応開始温度を引き下げることが好ましい。上記エボキシ樹脂用硬化剤の配合量は通常の量的割合で充分であり、例えば前記エポキシ樹脂(C-2) 100重量部り0.01~10重量部、好ましくは0.1~2.0重量部の割合である。

【0034】なお、前記した感光性プレポリマー(C-1)とエポキシ樹脂(C-2)を共に含有する紫外線硬 化性・熱硬化性レジストインキ組成物の場合、前記感光 性プレポリマー(C-1)中に水酸基及び/又はカルボ キシル基が含有され、感光性プレポリマー中の水酸基及 び/又はカルボキシル基がエポキシ樹脂の硬化剤として 働くため、さらにエポキシ樹脂用硬化剤を併用すること なく、ソルダーレジストとして十分に機能する。また前 記光重合開始剤(D-1)として、感光性向上のために 使用されるアミノ基含有の前記光重合開始剤、光増感剤 が含まれる場合、光重合開始剤、光増感剤中のアミノ基 の効果により、前記エポキシ樹脂(C-2)の硬化がさ らに促進される。しかながら、密着性、耐薬品性、耐熱 性などの特性をより一層上げる目的で、さらに前記した ようなエポキシ樹脂用硬化剤(D-2)を併用すること が好ましい。

【0035】さらに、前記(E)成分の希釈剤として は、組成物中の樹脂の種類に応じて(E-1)有機溶剤 及び/又は(E-2)光重合性モノマーが使用できる。 有機溶剤(E-1)としては、メチルエチルケトン、シ クロヘキサノン等のケトン類;トルエン、キシレン、テ トラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類; セロソル ブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトー ル、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピ レングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリ コールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジ エチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエ ーテル等のグリコールエーテル類; 酢酸エチル、酢酸ブ チル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテ ート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールア セテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルア セテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート等の酢酸エステル類; エタノール、プロパノ ール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の アルコール類;オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素; 石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベン トナフサ等の石油系溶剤などが挙げられ、単独で又は2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】有機溶剤の使用目的は、前記感光性プレポリマー(C-1)やエポキシ樹脂(C-2)を溶解し、希釈せしめ、それによって液状として、塗布方法に適した粘度にインキ組成物を調整するためである。有機溶剤の使用量は特定の割合に限定されるものではないが、前記感光性プレポリマー(C-1)やエポキシ樹脂(C-2)100重量部当り30~300重量部程度の範囲が適当であり、選択する塗布方法等に応じて適宜設定できる。

【0037】一方、光重合性モノマー(E-2)の代表 的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレー ト、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N-ビニル ピロリドン、アクリロイルモルフォリン、メトキシテト ラエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチ レングリコールアクリレート、ポリエチレグリコールジ アクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N, Nージメチルアミノプ ロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリ レート、メラミンアクリレート、ジエチレングリコール ジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレー ト、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレ ングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコー ルジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリ レート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロ フルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレー ト、グリセリンジグリシジルエーテルジアクリレート、 グリセリントリグリシジルエーテルトリアクリレート、 イソボルニルアクリレート、シクロペンタジエン モノ あるいはジーアクリレート、ヘキサンジオール、トリ メチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメ チロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリスー ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール 又はこれらのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオ キサイド付加物の多価アクリレート類、及び上記アクリ レートに対応する各メタクリレート類、多塩基酸とヒド ロキシアルキル (メタ) アクリレートとのモノー、ジ ー、トリー又はそれ以上のポリエステルなどが挙げら れ、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることがで

【0038】上記光重合性モノマーの使用目的は、前記感光性プレポリマーを希釈せしめ、塗布しやすい状態にするとともに、光重合性を与えるものであり、好適な使用量は前記感光性プレポリマー(C-1)100重量部当り3~300重量部である。3重量部未満の場合には光硬化性付与効果が充分ではない。

【0039】また、本発明の組成物には、密着性、硬度などの特性を向上させる目的で、必要に応じて硫酸バリ

ウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、無定形シリカ、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ガラス繊維、炭素繊維、雲母粉などの公知慣用の無機充填剤が配合でき、その配合割合は組成物全体量の0~60重量%が適当であり、好ましくは5~40重量%である。さらに必要に応じてハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tertーブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、アスベスト、微粉シリカなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、高分子系などの消泡剤及び/又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シラン

カップリング剤などの密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

[0040]

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り全て「重量部」を示す。

【0041】実施例1

下記の配合割合で各成分を配合し、3本ロールミルを用いて混練して紫外線硬化性・熱硬化性レジストインキ組成物を調製した。

青色顔料

0.5部 (Fastogen Blue 5380; C.I. Pigment Blue 15:3) 黄色顔料 (Symuler Fast Yellow 4GO; C.I. Pigment Yellow 151) 0.5部 感光性プレポリマー (クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸の 等モル反応生成物にその水酸基1個当り0.5モルの テトラヒドロフタル酸無水物を付加した樹脂、固形分) 100部 2-3+2-1-[4-(3+2+3+3)]モルフォリノープロパンー1ーオン 10部 ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 100部 0.5部 ジシアンジアミド シリコーン系消泡剤 0.5部 溶融シリカ 25部 沈降性硫酸バリウム 75部 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 15部

【0042】実施例2

いて混練して紫外線硬化性レジストインキ組成物を調製

25部

2部

下記の配合割合で各成分を配合し、3本ロールミルを用 した。

エポキシ樹脂(日産化学(株)製 TEPIC)

(Fastogen Blue 5380; C.I. Pigment Blue 15:3)

青色顔料

黄色顔料 (Symuler Fast Yellow 4GO; C.I. Pigment Yellow 151) 2部 感光性プレポリマー (フェノールノボラック型エポキシアクリレート) 100部 トリメチロールプロパントリアクリレート 230部 2-エチルアントラキノン 7部 タルク 170部 溶融シリカ 200部 ビニルトリアジン 5部

【0043】実施例3

いて混練して熱硬化性レジストインキ組成物を調製し

下記の配合割合で各成分を配合し、3本ロールミルを用 た。

青色顔料

(Fastogen Blue 5380; C.I. Pigment Blue 15:3) 2部 黄色顔料 (Symuler Fast Yellow 4GO; C.I. Pigment Yellow 151) 2部 ビスフェノールA型エボキシ樹脂 100部 ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6部

2,4-ジアミノー6-「2'-メチルイミダゾリルー (1′)]ーエチルーSートリアジン 10部 タルク 5部 沈降性硫酸バリウム 90部 シリコーン系消泡剤 0.5部 2.5部 微粉シリカ 成物を調製した。

【0044】比較例1

いて混練して紫外線硬化性・熱硬化性レジストインキ組

下記の配合割合で各成分を配合し、3本ロールミルを用

緑色顔料

(Fastogen Green S; C.I. Pigment Green 7) 1部

感光性プレポリマー

(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸の 等モル反応生成物にその水酸基1個当り0.5モルの

テトラヒドロフタル酸無水物を付加した樹脂、固形分) 100部

2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-

モルフォリノープロパンー1ーオン 10部 ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 100部 ジシアンジアミド 0.5部 シリコーン系消泡剤 0.5部 溶融シリカ 25部 沈降性硫酸バリウム 75部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 15部 25部

エポキシ樹脂(日産化学(株)製 TEPIC)

【0045】比較例2

いて混練して紫外線硬化性レジストインキ組成物を調製

下記の配合割合で各成分を配合し、3本ロールミルを用 した。

緑色顔料

(Fastogen Green S; C.I. Pigment Green 7) 4.5部

感光性プレポリマー

(フェノールノボラック型エポキシアクリレート) 100部 トリメチロールプロパントリアクリレート 230部 2-エチルアントラキノン 7部 タルク 170部 溶融シリカ 200部 ビニルトリアジン 5部

【0046】比較例3

いて混練して熱硬化性レジストインキ組成物を調製し

下記の配合割合で各成分を配合し、3本ロールミルを用 た。

緑色顔料

(Fastogen Green S; C.I. Pigment Green 7) 4部 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 100部 ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6部 2,4-ジアミノー6-[2'-メチルイミダゾリルー (1')]-エチル-S-トリアジン 10部 タルク 5部 沈降性硫酸バリウム 90部

シリコーン系消泡剤 0.5部 微粉シリカ 2.5部

【0047】試験例:前記のようにして得られた実施例 1~3及び比較例1~3の各レジストインキ組成物につ いて、次のように試験片を作製して試験を行った。実施 例1及び比較例1の各レジストインキ組成物は、PET

100メッシュのスクリーンで各基板上に膜厚20μm の厚さに塗布し、熱風循環式乾燥炉によって、80℃で 30分乾燥し、タックフリーの塗膜を形成した。この基 板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光

し、スプレー圧 $2 \log / cm^2$ の $1 \text{ wt } \% \text{Na}_2 \text{ CO}_3$ 水溶液で現像し、レジストパターンを形成した。この基板を $150 \text{ CC}40 \text{ 分加熱して熱硬化させ、試験片を作製した。実施例 <math>2 \text{ CO}3 \text{ CO}3 \text{ CO}3$ 物は、PET 225 CO3 CO3 CO3 CO3 かは、PET 225 CO3 CO3 CO3 CO3 かは、PET 225 CO3 CO3

【0048】前記実施例 $1\sim3$ 及び比較例 $1\sim3$ の各レジストインキ組成物を用いて作製した試験片について、以下の各項目について試験及び計算を行い、評価した。【0049】(1)はんだ耐熱性

260℃の溶融はんだに、試験片を30秒間浸漬した

後、直ちに流水下に冷却し、次いで、塗膜の状態を観察 した。塗膜の膨れ、剥離、溶融等の異常の無いものを ○、何らかの異常が認められたものを×とした。

【0050】(2)密着性

JIS D-0202に規定の方法に準じ、塗膜に 1×1 mmの碁盤目を100個刻み、セロハン粘着テープで 剥離したとき、碁盤目が1個も剥離しなかったものを \bigcirc 、1個でも剥離したものを \times とした。

【0051】(3)鉛筆硬度

JIS K-5400 6.14に規定の方法に準拠して測定した。

【0052】(4)ハロゲン含有量

各成分のハロゲン含有率をもとに計算し、ppm単位で表示した。この際、各成分に含まれている不純物としてのハロゲンは計算の対象外とした。

【0053】上記各試験の結果を表1にまとめて示す。 【表1】

表1に示す結果から明らかなように、本発明の実施例1 ~3のレジストインキ組成物はハロゲン含有率が0であり、またそれを用いて作製されたレジスト膜ははんだ耐熱性、鉛筆硬度、密着性、耐酸性、耐アルカリ性に優れた塗膜であり、プリント配線板用の緑色レジストインキに好適なものであった。

[0054]

【発明の効果】以上のように、本発明のプリント配線板 用緑色インキ組成物は、ハロゲンフリーの青色顔料とハ ロゲンフリーの黄色顔料を組み合わせて用いて緑色に着 色したものであり、従来のようにハロゲンを含むフタロシアニングリーンを用いていないため、廃棄物の焼却によって人体や自然環境に悪影響を及ぼすダイオキシンの発生が抑制され、プリント配線板の廃棄に伴う問題を可及的に低減できる。また、本発明の組成物は、耐薬品性、無電解金めっき耐性、電気絶縁性、密着性、硬度等の皮膜特性に優れた硬化皮膜が得られるため、プリント配線板のソルダーレジスト、エッチングレジスト、層間樹脂絶縁層などとして有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 府瀬川 邦明

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 松本 茂

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 濱田 聡

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 政時 民治

東京都品川区北品川6-7-35 ソニー株

式会社生産技術センター内

(72)発明者 遠山 年男

東京都品川区大崎2-10-14 ソニー株式

会社大崎西テクノロジーセンター内

(72) 発明者 鴛海 功

千葉県香取郡小見川町小見川703-2

F ターム(参考) 2H025 AA06 AA10 AA14 AA20 AB15

ACO1 ADO1 BC13 BC31 BC51

CB29 CB30 CB51 CC11 CC17

4J039 AD21 AE05 BC12 BC16 BC17

BC30 BC55 BC56 BC75 BE01

BE12 BE27 EA03 EA06 EA16

EA17 EA20 EA45 GA16

5E314 AA25 AA27 AA45 FF01 GG26